

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-249589

(43) 公開日 平成4年(1992)9月4日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

C 0 9 J 4/02

識別記号

J B L

庁内整理番号

7242-4 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平2-415502

(22) 出願日 平成2年(1990)12月28日

(71) 出願人 000003296

電気化学工業株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

(72) 発明者 田口 広一

群馬県渋川市中村1, 135電気化学工業株式会社渋川工場内

(72) 発明者 岩田 金平

群馬県渋川市中村1, 135電気化学工業株式会社渋川工場内

(74) 代理人 弁理士 鈴木 定子

(54) 【発明の名称】 接着剤組成物

(57) 【要約】

【目的】 アクリル系接着剤に耐熱劣化性を付与する。

【構成】 アクリレートモノマー、メタアクリレートモノマーまたはアクリレートモノマーとメタアクリレートモノマーに、有機過酸化物及び還元剤を添加してなるアクリル系接着剤に含水量3重量%以下のゼオライトを配合する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アクリレートモノマー及び／又はメタアクリレートモノマー、ゼオライト、有機過酸化化物及び還元剤を含有してなることを特徴とする接着剤組成物。

【請求項2】 アクリレートモノマー及び／又はメタアクリレートモノマー及び有機過酸化化物を含有する第一液と、アクリレートモノマー及び／又はメタアクリレートモノマー及び還元剤を含有する第二液とからなり第一液及び第二液のいずれか一方または両方にゼオライトを含有させたことを特徴とする接着剤組成物。

【請求項3】 前記請求項1及び2において、ゼオライトが含水量3%以下であることを特徴とする接着剤組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は金属素材の接着に好ましく使用され、耐熱劣化性のアクリル系接着剤組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近時、エレベーターや自動車などの構造材の鋼板や電気亜鉛メッキ鋼板の接着にもアクリル系接着剤が用いられるようになってきた。反応性のアクリル系接着剤としては嫌気性接着剤、第二世代のアクリル系接着剤（SGA）、熱硬化型接着剤などが知られている。

【0003】 嫌気性接着剤は被接着材間において接着剤組成物を圧着して空気を遮断することにより硬化する。したがって、圧着する際に被接着材からはみ出して空気に接触する部分の接着剤は硬化しづらいが、接着剤が一液型で作業性に優れているため広く使用されている。

【0004】 第二世代のアクリル系接着剤は二液型であるが、二液の正確な計量を必要とせず、きわめてラフな計量、混合、時には二液の接触のみで常温で数分ないし数十分で硬化する優れた作業性を有し、しかも高い剥離強度、衝撃強度を有し、はみ出し部分の硬化も良好であるため広く用いられている。

【0005】 熱硬化型接着剤はアクリレートモノマー及び／又はメタアクリレートモノマーと有機過酸化化物が主成分であり、加熱により過酸化物を分解させて硬化させる一液型接着剤である。

【0006】 また、ウレタン系塗料や接着剤においては遊離のイソシアネート基が水分と反応して炭酸ガスを発生し、この気泡性のために表面常態の劣化や接着力の低下を防止するために特定のゼオライトを配合する技術が知られている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、このような鋼板や電気亜鉛メッキ鋼板を接着したものは、接着後焼付け塗装をして製品にすることが多く、従来のアクリル系接着剤は焼付け塗装のような高温に接した場合に

は接着部が劣化して強度低下を起こしがちであった。

【0008】 ゼオライトを配合する方法は、本発明のようなアクリル系接着剤においては、ウレタン系接着剤のように遊離のイソシアネート基が存在しないので発泡するおそれがない。

【0009】 アクリル系接着剤の熱劣化防止に関しては種々提案されている。例えば、特開昭58-173174号公報や特開昭58-174476号公報には耐熱性の高いポリシロキサンやエチレン-アクリルゴムをエラストマー成分として使用し、熱劣化の防止を図っている。また、特開昭62-129372号公報ではアクリレート成分及び／又はメタアクリレート成分にエポキシアクリレートを配合して熱劣化を防止している。更に、特開昭58-147477号公報には遊離有機酸を存在させないでブタジエン系エラストマーと含リン化合物を併用することで熱劣化が防止できることが開示されている。

【0010】 しかしながら、上記の方法では被接着材が鋼板やアルミニウムなどの金属の場合は有効であるが、亜鉛メッキ鋼板のような被接着材の場合には完全に熱劣化を防止することができなかった。そこで、亜鉛メッキ鋼板のような被接着物の場合にも有効な耐熱劣化性のアクリル系接着剤が求められていた。

## 【0011】

【課題解決の手段】 本発明は上記課題を解決することを目的とし、その構成は、アクリレートモノマー及び／又はメタアクリレートモノマー、ゼオライト、有機過酸化化物及び還元剤を含有してなることを特徴とし、二液型としても、また一液型としても使用することができる。

【0012】 本発明に使用するアクリレートモノマー及び／又はメタアクリレートモノマーはラジカル重合するものであれば特に限定はなく、例えば下記に列挙するものが使用されている。

## 【0013】 (1) 一般式、

【化1】  $Z-O-R^1$  で表される単量体。

式中、Zはアクロイル基、メタアクロイル基、

$CH_2=CHCOOCH_2-CH(OH)CH_2-$  基、または

$CH_2=C(CH_3)COOCH_2-CH(OH)CH_2-$  基を示し、 $R^1$  はH、炭素数1~20のアルキル基、シクロアルキル基、ベンジル基、フェニル基、テトラヒドロフルフリル基、グリシジル基、ジシクロペンタニル基、ジシクロペンテニル基、アクロイル基またはメタアクロイル基を表す。

【0014】 このような単量体は、例えば（メタ）アクリル酸〔以後（メタ）の表現はアクリル酸およびメタアクリル酸のようにメタを付したものとメタを付さないものの両者を指称する。〕、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸テトラヒドロフルフリ

3  
ル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンテニル、グリセロール(メタ)アクリレート、グリセロールジ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

4  
\*【0015】(2)一般式、  
【化2】 $Z-O-(R^2 O)-R^1$  で表される単量体。

式中、Z及び $R^1$ は(1)と同様である。 $R^2$ は $-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-$ 、 $-CH_2CH-$ 、 $-C_4H_8-$ 、または $-C_6H_{12}-$ であり、pは1~25の

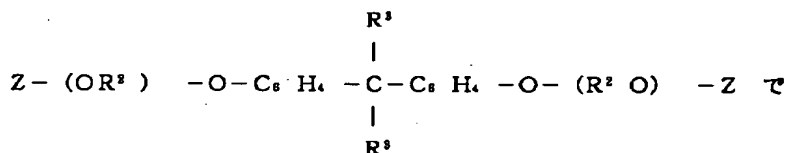
CH<sub>3</sub>

整数を表す。

【0016】このような単量体としては、例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレー※

10※ト、フェノキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

【0017】(3)一般式、  
【化3】



表される単量体。

【0018】式中、Z及び $R^2$ は(2)と同様である。 $R^3$ はHまたは炭素数1~4のアルキル基を表し、qは0~8の整数を表す。

【0019】このような単量体としては、例えば2,2-ビス(4-メタクリロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-メタクリロキシエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-メタクリロキシジエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-メタクリロキシプロポキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-メタクリロキシテトラエトキシフェニル)プロパンなどが挙げられる。

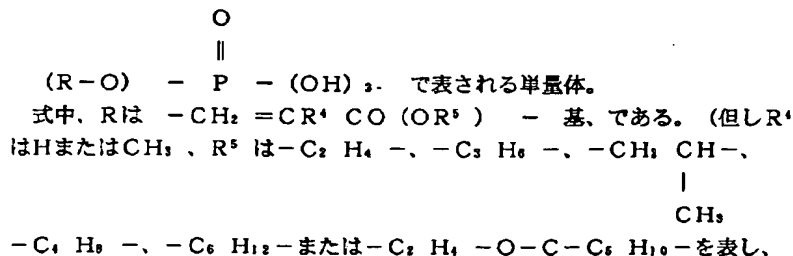
【0020】(4)前記(1)、(2)および(3)に記載の単量体に含まれない多価アルコールの(メタ)アクリル酸エステル。

【0021】このような単量体としては、例えばトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリス 40  
リトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリス

リトールヘキサ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

【0022】(5)(メタ)アクリロイルオキシ基を有するウレタンプレポリマー。このような単量体としては、例えば水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステルと有機ポリイソシアネートおよび多価アルコールを反応させることによって得られる。ここで水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステルの例としては、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシブチルなどが挙げられる。また、有機ポリイソシアネートの例としては、トルエンジイソシアネート、4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどが挙げられる。多価アルコールの例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリエステルポリオールなどが挙げられる。

【0023】(6)一般式、  
【化4】



mは1~10の整数である。)を表し、nは1または2である。

【0024】この一般式で示される酸性リン酸化合物の例としては、アシッドホスホオキシエチル(メタ)アクリレート、アシッドホスホオキシプロピル(メタ)アクリレート、ビス(2-(メタ)アクロイルオキシエチル)フォスフェートなどが挙げられる。

【0025】以上、(1)ないし(6)に挙げた単量体は1種または2種以上を組合わせて使用することができる。

【0026】本発明に使用するゼオライトとしては、含水量3%以下のゼオライトを用いる。このようなゼオライトとしては市販されている通常の合成ゼオライトを300℃程度以上に加熱処理すると、含水量3%以下のゼオライトが容易に得られる。ゼオライトは一般式、 $M_k \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$  (Mは金属カチオン、kは金属カチオンの原子価)で表される周期表の1A族及び2A族の元素の結晶性アルミノ珪酸塩であれば天然品も合成品も使用できる。市販品としては「3A」、「4A」、「5A」、「13X」および「10X」などが挙げられ、中でも「3A」タイプが最も好ましい。

【0027】ゼオライトの添加量は(メタ)アクリレートモノマー100重量部に対し3重量部から40重量部、好ましくは4重量部から30重量部、より好ましくは5重量部から25重量部であり、3重量部以下では耐熱劣化性の効果が小さく、40重量部以上では接着剤組成物の粘度が高く扱い難いばかりでなく、一般的に基も低下し実用的でない。二液型接着剤を用いる場合にはゼオライトは何れか一方の液に加えても、両方の液に加えても差支えない。

【0028】有機過酸化化物としては、特に限定はなく、例えばクメンハイドロパーオキシド、パラメンタンハイドロパーオキシド、ターシャリーブチルハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンジハイドロパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ターシャリーブチルパーオキシベンゾエートなどが挙げられる。その添加量は(メタ)アクリレートモノマー100重量部に対し、0.1~20重量部であり、0.1重量部未満では硬化速度が遅く、20重量部を越えると貯蔵安定性が悪くなる。

【0029】還元剤としては前記有機過酸化化物と反応し、ラジカルを発生する還元剤であればいずれも使用できる。代表的な還元剤としては、第3級アミン、チオ尿素誘導体、金属塩などが挙げられる。第3級アミンとしては、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、N、N-ジメチルパラトルイジンなどが挙

げられる。チオ尿素誘導体としては2-メルカプトベンズイミダゾール、メチルチオ尿素、ジブチルチオ尿素、テトラメチルチオ尿素、エチレンチオ尿素などが挙げられる。金属塩としては、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸銅、バナジリアセチルアセトンなどが挙げられる。

【0030】還元剤の添加量は(メタ)アクリレートモノマー100重量部に対し0.05~15重量部であり、好ましくは0.1~10重量部である。本発明においては剥離強度や衝撃強度を向上させるためのエラストマー成分を添加することができる。エラストマー成分としてはニトリル-ブタジエンゴム、クロロスルホン化ポリエチレンなどの各種合成ゴムが挙げられる。

【0031】この他に粘度、粘性を調整する目的でメタクリル酸メチル-ブタジエン-スチレン共重合体(MBS)、線状ポリウレタンなどの熱可塑性高分子や微粉末シリカなども使用することができる。また、本発明の組成物では空気に接している部分の硬化を更に迅速にするために各種ワックス類を加えることもできる。

【0032】更に貯蔵安定性を改善する目的で、各種重合禁止剤、酸化防止剤などの添加剤を添加することも可能である。また、目的によっては可塑剤、充填剤、着色剤なども添加することができる。

【0033】本発明は1液型接着剤としても2液型接着剤としても使用することができる。1液型接着剤として使用する場合には、有機過酸化化物と還元剤とを容易に還元する化学的修飾或いはマイクロカプセルなどの技術により実質的に分離するか、互いに接触しても常温での反応速度が極度に小さい化合物を選ぶなどの手段を用いることができる。

【0034】

【実施例】実施例1~実施例5及び比較例1

第1表の配合割合で各成分を混合して第一液と第二液からなる二液主剤型の接着剤組成物を調整した。

【0035】試験片として200×25mmのリン酸塩処理した電気亜鉛メッキ鋼板(SECC-P)を二枚用意し、一方を厚さ1.2mm、他方を厚さ0.4mmとした。調製した接着剤組成物の第一液と第二液を混合し、直ちにこの試験片に塗布して貼り合わせた。この際、直径100μmのガラスビーズを添加して接着膜厚を均一にし、室温で24時間養生した。

【0036】剥離強度は試験片を各熱劣化温度に1時間放置した後、23℃に放冷し、ISO 4578-1979(引張速度100mm/分、単位kg/25mm)に従って剥離強度を測定し、結果を第1表に示した。

【表1】

第1表

|             |         | 実施例<br>1 | 実施例<br>2 | 実施例<br>3 | 実施例<br>4 | 実施例<br>5 | 比較例<br>1 |
|-------------|---------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 第<br>一<br>液 | N-220SH | 15       | 15       | 15       | 15       | 15       | 15       |
|             | MMA     | 51       | 51       | 51       | 51       | 51       | 51       |
|             | 2HEMA   | 17       | 17       | 17       | 17       | 17       | 17       |
|             | 2EHMA   | 17       | 17       | 17       | 17       | 17       | 17       |
|             | P-56    | 0.5      | 0.5      | 0.5      | 0.5      | 0.5      | 0.5      |
|             | MS-3A   | 5        | 10       | 15       | 20       | 20       | 0        |
|             | CHP     | 5        | 5        | 5        | 5        | 5        | 5        |
|             | MEHQ    | 0.2      | 0.2      | 0.2      | 0.2      | 0.2      | 0.2      |
| 第<br>二<br>液 | N-220SH | 15       | 15       | 15       | 15       | 15       | 15       |
|             | MMA     | 51       | 51       | 51       | 51       | 51       | 51       |
|             | 2HEMA   | 17       | 17       | 17       | 17       | 17       | 17       |
|             | 2EHMA   | 17       | 17       | 17       | 17       | 17       | 17       |
|             | P-56    | 0.5      | 0.5      | 0.5      | 0.5      | 0.5      | 0.5      |
|             | MS-3A   | 5        | 10       | 15       | 20       | 0        | 0        |
|             | ETU     | 1.5      | 1.5      | 1.5      | 1.5      | 1.5      | 1.5      |
|             | APEM    | 2        | 2        | 2        | 2        | 2        | 2        |
| 剥離強度        | 23℃     | 22.1     | 21.8     | 21.3     | 19.6     | 21.7     | 19.9     |
|             | 160℃    | 20.8     | 20.7     | 23.0     | 20.5     | 20.6     | 9.4      |
|             | 180℃    | 11.4     | 11.2     | 23.8     | 21.4     | 11.3     | 9.4      |
|             | 200℃    | 8.0      | 11.2     | 16.8     | 18.6     | 11.4     | 8.0      |

【0037】使用成分の略号は下記の通りである。

N-220SH：アクリロニトリル-ブタジエンゴム  
(日本合成ゴム社製)

MMA：メタクリル酸メチル

2HEMA：メタクリル酸2-ヒドロキシエチル

2EHMA：2-エチルヘキシルメタクリレート

P-56：パラフィン (mp. 56℃)

MS-3A：モレキュラーシーブ3A (ゼオライト)  
(ユニオン昭和社製)

CHP：クメンハイドロパーオキシド

MEHQ：ヒドロキノンモノメチルエーテル

ETU：エチレンチオ尿素

APEM：アシッドホスホオキシエチルメタクリレート

【0038】実施例6～実施例7及び比較例2～比較例3

第2表の配合割合で各成分を混合して第一液と第二液か

らなる二液主剤型の接着剤組成物を調整した。

【0039】試験片として200×25mmのリン酸塩処理した電気亜鉛メッキ鋼板 (SECC-P) を二枚用意し、一方を厚さ1.2mm、他方を厚さ0.4mmとした。調製した接着剤組成物の第一液と第二液を混合し、直ちにこの試験片に塗布して貼り合わせた。この際、直径100μmのガラスビーズを添加して接着膜厚を均一にし、室温で24時間養生した。

【0040】常態剥離強度は試験片を23℃、50%RHの環境下でISO 4578-1979 (引張速度100mm/分、単位kg/25mm) に従って剥離強度を測定した。熱処理後剥離強度は180℃、1時間加熱処理した後、試験片の温度を23℃に放冷して常態剥離強度測定と同様にして測定した。その結果を第2表に示した。

【表2】

第 2 表

|                 |         | 実施例<br>6 | 実施例<br>7 | 比較例<br>2 | 比較例<br>3 |
|-----------------|---------|----------|----------|----------|----------|
| 第<br>一<br>液     | N-220SH | 15       | 15       | 15       | 15       |
|                 | MMA     | 51       | 51       | 51       | 51       |
|                 | HEMA    | 34       | 34       | 34       | 34       |
|                 | P-56    | 0.5      | 0.5      | 0.5      | 0.5      |
|                 | MS-3A   | 20       | 20       | 0        | 0        |
|                 | MS-3A ※ | 0        | 0        | 20       | 0        |
|                 | CHP     | 5        | 5        | 5        | 5        |
|                 | MEHQ    | 0.2      | 0.2      | 0.2      | 0.2      |
| 第<br>二<br>液     | N-220SH | 15       | 15       | 15       | 15       |
|                 | MMA     | 51       | 51       | 51       | 51       |
|                 | HEMA    | 34       | 34       | 34       | 34       |
|                 | P-56    | 0.5      | 0.5      | 0.5      | 0.5      |
|                 | MS-3A   | 20       | 20       | 0        | 0        |
|                 | MS-3A ※ | 0        | 0        | 20       | 0        |
|                 | ETU     | 1.5      | 0        | 1.5      | 0        |
|                 | VOAA    | 0        | 0.6      | 0        | 0.6      |
|                 | MA      | 5        | 0        | 5        | 0        |
|                 | APEM    | 0        | 1        | 0        | 1        |
|                 | PBQ     | 0        | 0.05     | 0        | 0.05     |
| 常 態 剥 離 強 度     |         | 16.7     | 17.1     | 16.1     | 16.4     |
| 熱 処 理 後 剥 離 強 度 |         | 19.7     | 20.3     | 6.8      | 7.5      |

【0041】使用成分の略号は下記の通りである。

MS-3A ※：16%水分吸湿したモレキュラーシー 30  
ブ3A

VOAA：バナジルアセチルアセトン

MA：メタクリル酸

PBQ：パラベンゾキノン

【0042】

【発明の効果】本発明の接着剤組成物は耐熱劣化性が大幅に改善され、金属板、特に亜鉛メッキ鋼板に使用して好ましい接着強度を得ることができる。したがって、接着金属板の焼付け塗装が可能になり、産業上の有益性は大きい。

【手続補正書】

【提出日】平成3年10月15日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アクリレートモノマー及び/又はメタアクリレートモノマー、ゼオライト、有機過酸化物及び還元剤を含有してなることを特徴とする接着剤組成物。

【請求項2】 アクリレートモノマー及び/又はメタアクリレートモノマー及び有機過酸化物を含有する第一液と、アクリレートモノマー及び/又はメタアクリレート

モノマー及び還元剤を含有する第二液とからなり第一液及び第二液のいずれか一方または両方にゼオライトを含有させることを特徴とする接着剤組成物。

【請求項3】 前記請求項1及び2において、ゼオライトが含水量3重量%以下であることを特徴とする接着剤組成物。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】また、ウレタン系塗料や接着剤においては遊離のイソシアネート基が水分と反応して炭酸ガスを発

生し、この発泡性のために表面状態の劣化や接着力の低下を防止するために特定のゼオライトを配合する技術が知られている。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】アクリル系接着剤は、ウレタン系接着剤のような遊離のイソシアネート基が存在しないので発泡するおそれがなく、アクリル系接着剤にゼオライトを配合することは知られていなかった。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正内容】

【0010】しかしながら、上記の方法では被着体が鋼板やアルミニウムなどの金属の場合には有効であるが、亜鉛メッキ鋼板のような被着体の場合には完全に熱劣化を防止することができなかった。そこで、亜鉛メッキ鋼板のような被着体の場合にも有効な耐熱劣化性のアクリル系接着剤が求められていた。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】本発明に使用するアクリレートモノマー及び／又はメタアクリレートモノマーはラジカル重合するものであれば特に限定はなく、単官能（メタ）アクリレート（以下（メタ）の表現はアクリレート及びメタアクリレートのようにメタを付さないものとメタを付したものの両者を指称する）及び多官能（メタ）アクリレートが使用でき、これらを例示すれば次のようなものがある。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

\*

$Z-O-(R^pO)_p-R^1$  で表される単量体。

式中、Z及び $R^1$ は $R^1$ がHを含む以外は(1)と同様である。 $R^p$ は

$-C_6H_4-$ 、 $-$ 、 $-C_6H_4-$ 、 $-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-C_6H_4-$ 、 $-$ 、または

|

$CH_3$

$-C_6H_4-$ であり、pは1~25の整数を表す。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

\*【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】(1)一般式、

【化1】 $Z-O-R^1$  で表される単量体。

式中、Zはアクリロイル基、メタアクリロイル基、

$CH_2=CHCOOCH_2-CH(OH)CH_2-$ 基、または

$CH_2=C(CH_3)COOCH_2-CH(OH)CH_2-$ 基を示し、 $R^1$ は炭素数1~20のアルキル基、

シクロアルキル基、ベンジル基、フェニル基、テトラヒドロフルフリル基、グリシジル基、ジシクロペンタニル基、ジシクロペンテニル基、アクリロイル基またはメタアクリロイル基を表す。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】このような単量体は、例えば（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸-2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸テトラヒドロフルフリル、（メタ）アクリル酸ジシクロペンタニル、（メタ）アクリル酸ジシクロペンテニル、グリセロール（メタ）アクリレート、グリセロールジ（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】(2)一般式、

【化2】

【0016】このような単量体としては、例えば2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、エトキシエチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）

アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

【手続補正10】

\*【補正対象書類名】明細書  
【補正対象項目名】0023  
【補正方法】変更  
【補正内容】  
【0023】(6)一般式、  
【化4】

O

||

(R-O)<sub>n</sub>-P-(OH)<sub>m</sub>で表される単量体。

式中、RはCH<sub>2</sub>=CR<sup>1</sup>CO(OR<sup>2</sup>)<sub>n</sub>-基である。(但しR<sup>1</sup>はHまたはCH<sub>3</sub>、R<sup>2</sup>は-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、-、-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、

CH<sub>3</sub>

-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、-、-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、-または-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-O-C-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-を表し、

||

O

mは1~10の整数である。)を表し、nは1または2である。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正内容】

【0026】本発明に使用するゼオライトとしては、含水量3重量%以下のゼオライトが好ましい。このようなゼオライトとしては市販されている通常の合成ゼオライトを300℃程度以上に加熱処理すると、含水量3%以下のゼオライトが容易に得られる。ゼオライトは一般式、M<sub>2</sub>/k・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・xSiO<sub>2</sub>・yH<sub>2</sub>O (Mは金属カチオン、kは金属カチオンの原子価)で表される周期表の1A族及び2A族の元素の結晶性アルミノ珪酸塩であれば天然品も合成品も使用できる。市販品としては「3A」、「4A」、「5A」、「13X」および「10X」などが挙げられ、中でも「3A」タイプが最も好ましい。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正内容】

【0027】ゼオライトの添加量は（メタ）アクリレートモノマー100重量部に対し3重量部から40重量部、好ましくは4重量部から30重量部、より好ましくは5重量部から25重量部であり、3重量部以下では耐熱劣化性の効果が小さく、40重量部以上では接着剤組成物の粘度が高く実用的でない。二液型接着剤を用いる場合にはゼオライトは何れか一方の液に加えても、両方

の液に加えても差支えない。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正内容】

【0030】還元剤の添加量は（メタ）アクリレートモノマー100重量部に対し0.05~15重量部であり、好ましくは0.1~10重量部である。本発明においては剥離強度や衝撃強度を向上させるためのエラストマー成分を添加することができる。エラストマー成分としてはニトリル-ブタジエンゴム、クロロスルホン化ポリエチレンなどの各種合成ゴムが挙げられる。また、（メタ）アクリル酸を配合して、接着剤の硬化速度の増大および密着性の向上を図ることができる。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正内容】

【0032】更に貯蔵安定性を改善する目的で、各種重合禁止剤、酸化防止剤などの添加剤を添加することも可能である。また、目的によっては可塑剤、充填剤、着色剤なども添加することができる。

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0041

【補正方法】変更

【補正内容】



(9)

特開平4-249589

【0041】使用成分の略号は下記の通りである。

MS-3A ※: 1.6重量%水分吸湿したモレキュラー  
シーブ3A

VOAA : バナジルアセチルアセトン

MA : メタクリル酸

PBQ : パラベンゾキノン

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-249589

(43)Date of publication of application : 04.09.1992

(51)Int.Cl.

C09J 4/02

(21)Application number : 02-415502

(71)Applicant : DENKI KAGAKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 28.12.1990

(72)Inventor : TAGUCHI KOICHI  
IWATA KINPEI

## (54) ADHESIVE COMPOSITION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To impart heat deterioration resistance to an acrylic adhesive.

CONSTITUTION: A zeolite having a water content of 3wt.% or less is incorporated into an acrylic adhesive made by adding an organic peroxide and a reducing agent to an acrylate monomer, a methacrylate monomer or a mixture of these monomers.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office